

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

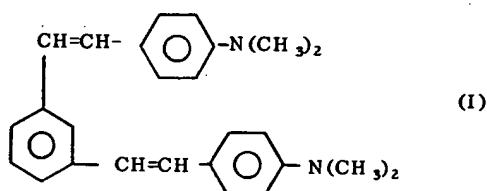
- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

90-265816/35 E14 L03 V07 SEKI 14.01.89  
SEKISUI CHEM IND KK \*JO 2187-734-A  
14.01.89-JP-007495 (23.07.90) C09k-09/02 G02f-01/35  
Nonlinear optical organic material - consisting of  
1,3-bis(2-(4-di:methyl:amino:phenyl ethenyl)benzene, useful in  
semiconductor lasers  
C90-115150

A nonlinear optical organic material made of 1,3-bis[2-(4-  
dimethyl amino phenyl)ethenyl]benzene of formula (I) is new:



USE/ADVANTAGES

The nonlinear optical organic material is stable at room  
temperature, shows good crystallinity, has a high SHG acti-

E(25-B) L(3-G2, 4-E3B)

vity, shows excellent transparency and has the cut off wave-  
length in the short wavelength region. It can be used in  
wavelength conversion devices for semiconductor lasers.

DETAILS

The single crystal of (I) can be easily made by slow  
evaporation process using an organic solvent. The single  
crystal shows stability at room temperature, is stable to  
light and can be easily processed, i.e. easily made into a  
device. (4ppW 55R KMHDwgNo0/0).

J02187734-A

© 1990 DERWENT PUBLICATIONS LTD.

128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England  
US Office: Derwent Inc., 1313 Dolley Madison Boulevard,  
Suite 303, McLean, VA22101, USA

Unauthorised copying of this abstract not permitted.

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)7月23日

G 02 F 1/35  
C 09 K 9/02

5 0 4

7348-2H  
8930-4H

Z

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 非線形光学有機材料

⑯ 特 願 平1-7495

⑰ 出 願 平1(1989)1月14日

⑱ 発 明 者 日 高 敬 浩 茨城県つくば市吾妻3丁目13番7号  
⑱ 発 明 者 山 中 計 茨城県つくば市吾妻3丁目13番7号  
⑱ 発 明 者 中 谷 博 之 茨城県つくば市春日3丁目8番11号  
⑲ 出 願 人 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

明 細 書

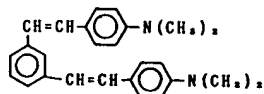
<従来の技術>

1. 発明の名称

非線形光学有機材料

2. 特許請求の範囲

(1) 下記化学式



で表わされる1, 3-ビス〔2-(4-ジメチルアミノフェニル)エチニル〕ベンゼンから成ることを特徴とする非線形光学有機材料。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、光コンピュータや光通信など広範な分野で光制御素子等として用いられる非線形光学有機材料に関し、さらに詳しくは、透明性に優れ、カットオフ波長が比較的短波長領域にあり、かつSHG活性が大きく、結晶性の良好な非線形光学有機材料に関する。

非線形光学材料は、レーザー光の周波数変換、増幅、発振、スイッチングなどの現象を生じ、第2高調波発生(SHG)、第3高調波発生(THG)、高速度シャッター、光メモリー、光演算素子などへの応用が可能である。

このように、非線形光学材料は、光周波数を変換する機能を有しているほか、電場によって屈折率が変わる特質を生かした光スイッチなどへの応用が可能であるため、活発な研究が進められている。

従来、非線形光学材料としては、主として水溶性のKH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>(KDP)、NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、あるいは非水溶性のLiNbO<sub>3</sub>、KNbO<sub>3</sub>などの無機系の単結晶材料(誘電体結晶)が用いられてきたが、最近では尿素やp-ニトロアニリン、2-メチル-4-ニトロアニリン(MNA)、4-(N,N'-ジメチルアミノ)-4-ニトロスチルベン(DANS)などの非線形光学有機材料の開発が進められている。ポリジアセチレン

やポリフッ化ビニリデンなどの高分子有機材料についても、その非線形光学効果を利用して、制御機能を有する導波路、光 IC などへの応用が検討されている。

非線形光学有機材料は、非線形性の起源が分子内  $\pi$  電子であるため、光応答に対して格子振動を伴わず、したがって無機材料に比べ応答が速く、また、非線形光学定数が大きいものや吸収領域が変化できるものなどを合成することが可能である。しかも、材料素子化の方法も、単結晶化によるだけではなく、LB 膜、蒸着法、液晶化、高分子化などの各種の方法が考えられる。

これら非線形光学材料の研究に関しては、例えば、「有機非線形光学材料」加藤政雄、中西一郎監修（シー・エム・シー社、1985 年刊）、「Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals Vol. I 及び Vol. II D. S. CHEMLA, J. ZYSS 編 (ACADEMIC PRESS, 1987 年刊) などの文献に最近の研究状況がまとめられている。

3

が限定されるという問題点を有している。現在の半導体レーザーの波長は 800 nm 程度であるので、カットオフ波長はより短波長であることが実用上必要とされる。一般に、非線形光学有機材料は、 $\pi$  電子共役系の構造に起因して黄色ないしはオレンジ色に着色した結晶を与えるが、そのためもありカットオフ波長は、通常、長波長領域に位置している。例えば、p-ニトロアニリンでは 470 nm、MNA では 480 nm、DANS では 430 ~ 580 nm といふようにかなり長波長領域にカットオフ波長が存在する。そこで、光周波数変換素子としての実用的な要求特性からは、透明な材料であり、したがって透明波長域が広く、カットオフ波長が従来のものよりも短波長領域にあることが求められる。

従来公知の非線形光学無機材料は一般に結晶性が良く、大きな結晶を得やすいという性質があるが、純度の高い単結晶が高価であり、潮解性を有し、しかも有機材料に比較して非線形光学定数が小さいという欠点がある。一方、非線形光学有機

ところで、非線形光学材料として要求される非線形光学効果のうち、特に第 2 高調波発生 (SHG) は、変換の効率が高い等の理由から波長変換の基本技術として位置付けられている。また、効率よく SHG をおこなうために有効非線形光学定数の大きい材料が求められている。そして、材料が光学的非線形性を示すには、空間反転の対称性を持たないこと、特に、その結晶が対称中心を持たないこと、すなわち結晶での分子の配列に反転対称性が生じないことが実用上必要である。

そこで、対称中心を持たない単結晶を形成し、有効非線形光学定数が大きく、したがって SHG 活性が大きい非線形光学有機材料の開発が現在最も要求されているところである。また、非線形光学材料として実用化するに当たっては、室温で安定でかつ出来るだけ大きな単結晶を形成するものであることが望まれる。

また、従来公知の非線形効果を示す有機材料は、化合物自体のカットオフ波長（吸収端波長）が長波長側へ相当シフトしており、使用波長範囲

4

材料には一般に非線形光学定数の大きいものがあることは知られているが、室温で安定かつ大きな有機結晶を調製するのが困難である。

例えば、従来知られている有機結晶の内、MNA は対称中心を持たない結晶となるため SHG 活性を有し、第 2 高調波発生効率は LINBO の約 2000 倍もあることが報告されている。しかし、MNA は大きな単結晶が得られにくい実用的ではないという欠点がある。また、尿素は、大きな単結晶を得やすく、白色・透明で、カットオフ波長も 200 nm と短波長であるけれども、SHG 活性が低く、また耐湿性に劣るという欠点がある。p-ニトロアニリンや DANS は、分子レベルでは分子分極率  $\beta$  は非常に大きい値を示すが、結晶になると分子の配列に反転対称を持つに至るため SHG を活性を示さないという問題がある。

最近、非線形光学有機材料として、各種ジオレフィン化合物（特開昭 61-78748 号）、ベンザルアセトフェノン誘導体（特開昭 63-85

5

6

残る。  
1  
ニル  
り、  
によ  
結晶  
加工  
そ  
メチ  
結晶  
G 効  
形光  
ま  
チル  
素と  
4.2  
レー  
る。  
各種

される非  
生(SH  
波長交換  
また、効  
光学定数  
、材料が  
対称性を  
心を持た  
に反転対

形成し、  
てSHG  
が現在最  
非線形光  
室温で安  
するもの

有機材料  
端波長)  
波長範囲

ものがあ  
つ大きな

内、MN  
SHG活  
b0.の  
る。しか  
いため実  
尿素は、  
、カット  
れども、  
いう欠点  
は、分子  
値を示す  
を持つに  
問題があ

種ジオレ  
号)、ペ  
3-85

526号)、N-〔2-(5-ニトロフリリデン)〕-4-メトキシアニリン(特開昭63-96639号公報)など新規化合物を含む化合物群が開発されている。しかしながら、SHG活性が大きく、安定で、大きな単結晶に成長させやすく、しかも透明性に優れ、カットオフ波長が短い非線形光学有機材料を提供する点ではいまだ不十分である。

#### <発明が解決しようとする課題>

本発明の目的は、前記従来技術の有する問題点を克服し、室温で安定で、対称中心を持たない単結晶を形成し、必要に応じて大きな単結晶に成長させることができ、SHG活性が大きく、しかも透明性に優れ、カットオフ波長が短波長域にある非線形光学有機材料を提供することにある。

本発明者らは鋭意研究した結果、ジオレフィン化合物であって、特定の置換基と構造を有する1,3-ビス〔2-(4-ジメチルアミノフェニル)エテニル〕ベンゼンがSHG活性の大きな透明の有機結晶を形成し、カットオフ波長が421

7

残るためにSHG活性が発現したものと推定できる。

1,3-ビス〔2-(4-ジメチルアミノフェニル)エテニル〕ベンゼンは、結晶性が良好であり、有機溶剤からスローエバポレーション法などにより容易に単結晶を得ることができる。その単結晶は室温で安定で、光損傷を受けにくく、また加工が容易であるためデバイス化も容易である。

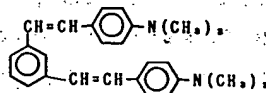
そして、本発明の1,3-ビス〔2-(4-ジメチルアミノフェニル)エテニル〕ベンゼンの単結晶は、その結晶の微粉末が尿素の約3倍のSHG効率を示すことから明らかなように優れた非線形光学効果を示す。

また、本発明の1,3-ビス〔2-(4-ジメチルアミノフェニル)エテニル〕ベンゼンは、尿素と同様に透明性に優れ、そのカットオフ波長が421nmと比較的短波長にあるので、半導体レーザーの波長交換素子としての使用が可能である。本発明の化合物は、粉末、単結晶、溶液など各種の態で、非線形光学材料として用いることが

nmと短波長領域にあることを見出し、その知見に基づいて本発明を完成するに至った。

#### <課題を解決するための手段>

すなわち、本発明によれば、下記式



で表わされる1,3-ビス〔2-(4-ジメチルアミノフェニル)エテニル〕ベンゼンから成ることを特徴とする非線形光学有機材料が提供される。

以下、本発明の構成要素について詳述する。

本発明で用いる化合物の1,3-ビス〔2-(4-ジメチルアミノフェニル)エテニル〕ベンゼンは、前記式から明らかなように、2つのスチルル基が、π電子共役鎖の中心であるベンゼンに対して互いにメタ位に結合した構造を有しているが、メタ位に結合していることにより結晶の対称性が破られ、かつジメチルアミノ基による分極が

8

できる。

#### <実施例>

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、いうまでもなく本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

#### 実施例1

トリフェニルホスフィン10.0g(38mmol)とα,α'-ジブロモ-m-キシレン5.0g(19mmol)に約40mlのキシレンを加えて溶解させる。この溶液を約4時間還流すると白色のホスホニウム塩が沈殿する。この沈殿を濾過し、濾過物をキシレンで洗浄した後、真空乾燥を行なった。この白色粉末をメタノール-エーテル混合溶剤で再結晶するとα,α'-ジブロモ-m-キシリルトリフェニルホスホニウムブロマイドが7.5g得られた。

このようにして得られたα,α'-ジブロモ-m-キシリルトリフェニルホスホニウムブロマイド3.94g(5mmol)とp-ジメチルアミノベンズアルデヒド1.9g(10mmol)

特開平 2-187734(4)

に20mlの乾燥したジメチルホルムアミドを加えて溶液にした後、アルゴン気流下で1.09Nのナトリウムメトキシド12mlをゆっくり滴下する。

アルゴン雰囲気下で、この溶液を室温で4時間攪拌した後、濃縮して適量のエタノールを加える。沈殿物を濾過し、アルコールで洗浄して目的とする化合物1, 3-ビス〔2-(4-ジメチルアミノフェニル)エテニル〕ベンゼンを得た。収量は、0.6gであった。

次に、生成物のIR、<sup>1</sup>H-NMR、UVおよび融点の測定結果を一括して示す。

IR (cm<sup>-1</sup>) : 3100-2800, 1620, 1525, 1360

<sup>1</sup>H-NMR (δ) : 2.90 (s, 12H), 6.74 (d, 4H),  
(DMSO-d<sub>6</sub>) 6.95 (d, 2H), 7.14 (d, 2H),  
7.2-7.4 (m, 3H),  
7.43 (d, 4H), 7.65 (s, 1H)

UV (CHCl<sub>3</sub>) : λ<sub>max</sub> = 360 nm,

λ<sub>max</sub> = 421 nm

融点 : 217-220℃

さらに、得られた化合物の微粉末結晶をNd:YAGレーザー(波長=1.064μm、出力10mJ/パルス)を照射すると、第2高調波が発生(SHG)し、入射光の1/2の波長(532nm)の緑色光が観測できた。また、SHG効率は、尿素の3倍であった。

この結晶は、室温で安定であり、結晶性も良好で、透明性に優れている。

＜発明の効果＞

本発明によれば、室温で安定、結晶性が良好で、SHG活性が大きく、しかも透明性に優れ、カットオフ波長が短波長領域にある非線形光学有機材料を提供することができる。本発明の1, 3-ビス〔2-(4-ジメチルアミノフェニル)エテニル〕ベンゼンから成る非線形光学有機材料は、半導体レーザーの波長変換素子としての使用が可能であるなど実用上重要な意義を有する。

出願人 積水化学工業株式会社